



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 01 170 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
B 23 H 9/00
B 23 H 1/06
B 23 H 1/08
B 23 K 9/04
C 23 C 26/00

⑳ Aktenzeichen: 197 01 170.5
㉔ Anmeldetag: 15. 1. 97
㉕ Offenlegungstag: 24. 7. 97

R.V
DE 197 01 170 A 1

③0 Unionspriorität:

8-5560 17.01.96 JP

⑦1 Anmelder:

Japan Science and Technology Corp., Kawaguchi,
Saitama, JP; Saito, Nagao, Kasugai, Aichi, JP;
Mouri, Naotake, Nagoya, Aichi, JP; Mitsubishi Denki
K.K., Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:

HOFFMANN . EITLE, 81925 München

⑦2 Erfinder:

Saito, Nagao, Kasugai, Aichi, JP; Mouri, Naotake,
Nagoya, Aichi, JP; Sunada, Hirotaka, Nagoya, Aichi,
JP; Magara, Takuji, Tokio/Tokyo, JP; Goto, Akihiro,
Tokio/Tokyo, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Oberflächenbehandlung mittels elektrischer Entladung

⑤7 Ein Oberflächenbehandlungsverfahren verwendet eine Bearbeitung mit elektrischer Entladung zur Ausbildung einer Beschichtungsschicht, die ein starkes Adhäsionsvermögen und hervorragende Eigenschaften aufweist, auf einer Metalloberfläche aus beispielsweise Hartmetall. Eine Entladungselektrode wird aus metallhydridhaltigen Pulvern hergestellt. Eine elektrische Entladung wird in einem Arbeitsfluid erzeugt, welches Kohlenstoff enthält, zwischen der Entladungselektrode und einem Werkstück. Auf diese Weise wird eine Beschichtungsschicht aus dem Metallhydrid auf einer Oberfläche des Werkstücks ausgebildet.

DE 197 01 170 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ablagerung eines Materials mit sehr hoher Abriebfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit auf einem Metallmaterial oder einem leitfähigen Keramikmaterial, wodurch auf diesem eine feste Beschichtung erzeugt wird. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Oberflächenbehandlungsverfahren, um einer Metallform, einem Werkzeug, Maschinenteilen und dergleichen eine hohe Abriebfestigkeit und eine hohe Korrosionsbeständigkeit zu verleihen.

Der Anmelder der vorliegenden Anmeldung beantragte Patentschutz für ein Verfahren zur Erzielung der Korrosionsfestigkeit und Abriebfestigkeit durch Beschichtung einer Oberfläche eines Metallmaterials und dergleichen durch Ablagerung unter Verwendung einer Bearbeitung mit elektrischer Entladung, und ein derartiges Verfahren ist bereits wohlbekannt. Die Hauptaspekte dieses konventionellen Verfahrens sind folgende.

(1) Bei einem Verfahren wird eine elektrische Entladung in einem Arbeitsfluid unter Verwendung einer Elektrode erzeugt, die dadurch hergestellt wird, daß Pulver aus WC und Co gemischt und verdichtet werden. Nachdem ein Beschichtungsmaterial auf einem Werkstück abgelagert wurde, wird erneut eine elektrische Entladung unter Verwendung einer anderen Elektrode erzeugt, beispielsweise einer Kupferelektrode oder einer Graphitelektrode, um das Beschichtungsmaterial zu schmelzen. Auf diese Weise wird dem Beschichtungsmaterial eine größere Härte und ein besseres Haftvermögen an dem Werkstück verliehen.

(2) Bei einem anderen Verfahren zur Oberflächenbehandlung mittels einer elektrischen Entladung wird eine Elektrode durch Verdichtung von Titan (Ti) hergestellt. In einer elektrischen Entladung unter Verwendung dieser Elektrode reagiert Ti pyrochemisch mit Kohlenstoff, welcher aus einem Arbeitsfluid entsteht, welches thermisch zerlegt wird. Dann entsteht aus Ti TiC (Titankarbid), ein Material mit sehr großer Härte, und dies wird auf einem Werkstück oder einem Basismetall abgelagert, um darauf eine Beschichtung zu erzeugen. Zu diesem Zeitpunkt wird ein Metall wie Co (Kobalt), welches als Bindemittel dienen kann, dem Ti als verdichtetes Elektrodenmaterial hinzugefügt.

Unter Bezugnahme auf Fig. 1 und die Fig. 2a und 2b wird nachstehend ein konventionelles Oberflächenbehandlungsverfahren beschrieben. In Fig. 1 zeigt der Schritt S1 eine primäre Bearbeitung, und der Schritt S2 eine sekundäre Bearbeitung. Fig. 2a zeigt die primäre Bearbeitung S1, und Fig. 2b die sekundäre Bearbeitung S2. Bei der primären Bearbeitung S1 wird eine Bearbeitung mit elektrischer Entladung zwischen einem Grünkörper aus einer kompakten Elektrode 13v aus einer Mischung aus WC-Co (Wolframkarbidkobalt) und einem Werkstück 15 (einem Basismaterial S50C) in einem Arbeitsfluid durchgeführt, wodurch WC-Co auf dem Werkstück 15 abgelagert wird. Hierbei wird die Grünkörper-Kompaktelektrode 13 mit einem Vorderende einer Kupferelektrode 11 verbunden, um eine Entladungselektrode 10 auszubilden. Dann wird bei der sekundären Bearbeitung S2 die abgelagerte Schicht 17 aus WC-Co durch eine weitere Bearbeitung mit elektrischer Entladung umgeschmolzen, unter Verwendung einer sich nicht verbrauchenden Elektrode 21, die verschleiß-

arm ist, beispielsweise einer Kupferelektrode.

Der Aufbau der Beschichtungsschicht 17, die durch die Ablagerung bei der primären Bearbeitung S1 erzielt wird, weist eine Härte von etwa $H_v = 1410$ auf, und enthält zahlreiche Leerstellen. Allerdings verschwinden beim Umschmelzen bei der sekundären Bearbeitung S2 die Leerräume in der Beschichtungsschicht 17, und wird die Härte verbessert bis zu $H_v = 1750$ (vgl. die Fig. 3a bis 3c).

Bei den voranstehend geschilderten Verfahren werden die Beschichtungspulver auf Stahl sehr gut mit hohem Haftvermögen abgelagert. Hierbei ergibt sich eine Härte, die etwa 50% höher ist als die eines gesinterten Hartmetalls aus WC+Co oder TiC+Co mit denselben Bestandteilen. Die Härte eines üblichen Hartmetallwerkzeugs aus WC70+Co30 beträgt beispielsweise $H_v = 850-950$. Wird andererseits ein derartiges Hartmetall derselben Zusammensetzung einer Oberflächenbehandlung mit einer elektrischen Entladung unterzogen, so weist es eine Härte von $H_v = 1710$ nach der sekundären Bearbeitung auf.

Allerdings ist es bei dem konventionellen Verfahren schwierig, die Beschichtungsschicht so auszubilden, daß sie gut an der Oberfläche eines gesinterten Materials anhaftet, beispielsweise bei einer Hartmetallverbindung. Darüber hinaus ist die Haftfestigkeit der Beschichtungsschicht äußerst ungleichförmig.

Die Beschichtungsschicht haftet daher gut an einer Stahloberfläche an, jedoch kaum an einer Hartmetalloberfläche oder dergleichen, bei den bekannten Verfahren. Dies liegt an folgendem. In diesem Zusammenhang wird darauf hingewiesen, daß die Hauptmerkmale der vorliegenden Erfindung eine Beschichtung unter Ablagerung von Ti und seinen Mischungen betreffen, so daß bezüglich Ti beschrieben wird, warum derartige Effekte auftreten.

Ti ist ein Metall, dessen Schmelzpunkt 1800°C beträgt, und dessen Siedepunkt 3000°C oder mehr. Ti ist mit einem dünnen und kompakten Oxidfilm (Ti-O_2) beschichtet, wenn es der Luft ausgesetzt wurde, bei Normaltemperatur, und ist chemisch stabil. Dies ist so ähnlich wie bei Aluminium, welches mit einem kompakten Oxidfilm aus Al_2O_3 bedeckt ist. Wenn Ti-Pulver zu einer Elektrode verdichtet werden, zur Verwendung bei der Bearbeitung mittels elektrischer Entladung (Grünkörper-Kompaktelektrode), tritt folgender Effekt auf:

Wenn eine elektrische Entladung zwischen einer Elektrodenoberfläche und einer Werkstückoberfläche erzeugt wird, wird dort der Entladungspunkt zu einem Schmelzpunkt des Materials. Gleichzeitig wird das Arbeitsfluid (Mineralöl) explosiv zersetzt, infolge der Verdampfungswärme. Dann wird das Material an dem Entladungspunkt gestreut, da es sich auf hoher Temperatur befindet. Das gestreute Material trifft auf eine Gegenelektrode auf, nämlich die zu bearbeitende Werkstückoberfläche. Normalerweise werden etwa 50% des auftreffenden Materials auf der Werkstückoberfläche abgelagert.

Es kann eine elektrische Entladung erzeugt werden, obwohl Ti unter Luft einen dünnen Oxidfilm aufweist. Dies liegt daran, daß der Oxidfilm sehr dünn ist, und hierbei einfach ein dielektrischer Durchbruch hervorgeufen werden kann. Die elektrische Entladung wird nämlich durch den dielektrischen Durchbruch erzeugt. Wenn dann die Spannung hoch ist, oder die Entfernung zwischen den Elektroden (Entladungselektroden und Werkstück) kurz ist, so wird der Potentialgradient (V/cm) zwischen den Elektroden hoch, so daß ein dielek-

trischer Durchbruch erzeugt wird, wodurch die elektrische Entladung erzeugt wird.

Dieser Effekt läßt sich unter Berücksichtigung der Tatsache verstehen, daß eine Coronaentladung an einer Hochspannungsübertragungsleitung erzeugt wird, oder daß ein Tunnelstrom durch einen dünnen Oxidfilm fließt. Wenn allerdings die Entfernung zwischen den Elektroden verkürzt wird, um den Potentialgradienten zu erhöhen, tritt eine elektrische Entladung auf, und sammelt sich geschmolzenes Metall auf der Elektrode infolge des Entladungsdrucks an. Wenn das anschwellende Metall auf einer Elektrode die gegenüberliegende andere Elektrode berührt, bevor es sich von der einen Elektrode abtrennt, so entsteht ein Kurzschluß zwischen den Elektroden, und bricht die elektrische Entladung zusammen. Kurz ausgedrückt wird die elektrische Entladung instabil. Die Anmelder haben bereits festgestellt, daß bei einer Ti-Elektrode oder der Ti-Grünkörper-Kompaktelektrode die elektrische Entladung instabil ist.

Das heiße Titan reagiert chemisch mit Kohlenstoff, der aus dem zersetzten Arbeitsfluid erzeugt wird, während Ti auf das Werkstück auftritt, und bis die Werkstückoberfläche mit dem auftretenden Ti bedeckt ist, und die erste Beschichtung mit dem dann auftretenden Ti bedeckt wird. Ein gewisser Anteil wird hierbei zu TiC. Wenn das Werkstück aus einem Material besteht, welches mit Ti gut legiert werden kann, beispielsweise Stahl, und wenn sein Schmelzpunkt im Vergleich zu einem harten Metall und dergleichen relativ niedrig ist, wird Ti gut in das Basismetall (Werkstück) eingeschmolzen, oder auf dem Basismaterial abgelagert, während es daran anhaftet, nach dem Auftreffen. Beispielsweise weist Stahl einen Schmelzpunkt von 1560°C und einen Siedepunkt von 2500°C auf.

Wenn die sekundäre Bearbeitung auf der Beschichtung durchgeführt wird, die durch Ablagerung mit derselben Elektrode oder einer unterschiedlichen Elektrode erhalten wird, während die Elektrodenpolarität oder die Bedingungen für die elektrische Entladung geändert werden, werden die durch die erste Ablagerung erzeugten Leerräume zerstört und verschwinden durch Umschmelzung. Daher ist es möglich, eine abgelagerte Schicht oder eine Beschichtung mit hoher Dichte zur Verfügung zu stellen. Dies ist in der früheren Anmeldung der vorliegenden Anmelder beschrieben. Die Fig. 3a bis 3c sind Mikroskopaufnahmen, die den Aufbau der abgelagerten Schicht zeigen, die sich bei der primären Bearbeitung ergibt, sowie den Aufbau, der sich nach der sekundären Bearbeitung einstellt.

Wenn das Werkstück jedoch ein hartes Metall (eine Sinterlegierung aus WC + Co, WC + Co + Ti) oder dergleichen ist, so kann die Beschichtung des Ti-Grünkörpers leicht von der Werkstückoberfläche abgeschält werden, selbst wenn sie dort abgelagert wurde. Ti lagert sich nämlich nur schwer auf dem Werkstück ab. Man versteht diese Tatsache einfach, wenn man das Schweißen von Metallmaterialien berücksichtigt. Stähle können durch Lichtbogenschweißen geschweißt werden. Andererseits können Hartmetalle durch Lichtbogenschweißung nicht geschweißt werden. Weiterhin können Hartmetall und Stahl durch Lichtbogenschweißen nicht geschweißt werden.

Wenn die Oberfläche des Stahls oxidiert ist, ist dessen Lichtbogenschweißung unmöglich. Daher wird üblicherweise ein Flußmittel bei einer Schweißelektrode oder einem Schweißdraht verwendet, um die Oxidation zu verhindern. Andererseits gibt es Materialien wie Alu-

minium, welche im Normalzustand schwierig durch Lichtbogenschweißen geschweißt werden können, obwohl der Schmelzpunkt niedrig ist. Dies liegt daran, daß die Oberfläche von Aluminium immer mit einem dünnen und kompakten Film aus Aluminiumoxid in Gegenwart von Luft bedeckt ist. Es ist bekannt, daß Aluminium geschweißt werden kann, wenn der Oxidfilm durch Ultraschallschwingungen und dergleichen zerstört wird.

Der Grund dafür, daß Ti der Grünkörper-Kompaktelektrode, welches auf das Werkstück auftritt, nicht auf der Oberfläche eines Hartmetalls abgelagert wird, wird nachstehend unter Berücksichtigung der voranstehend geschilderten Effekte beim Schweißen erläutert. Es wird angenommen, daß infolge der Tatsache, daß die Oberfläche von Ti-Pulvern mit einem dünnen Oxidfilm (TiO₂) bedeckt ist, dieser Film verhindert, daß die abgelagerte Schicht an dem Werkstück haftet. Je kleiner nämlich die Abmessungen des Ti-Pulvers sind, desto größer ist das Verhältnis der Oberfläche des Pulvers im Vergleich zum Volumen des Pulvers. Daher nimmt der Anteil des Oxids auf der Pulveroberfläche zu.

Ein ähnliches Phänomen tritt auf, wenn die Größe einer oxidierten Oberfläche zunimmt, oder ein an dem Werkstück haftendes Oxid beim Schweißen einen großen Einfluß hat. Diese Tatsache läßt sich folgendermaßen erklären.

Das Verhältnis der Pulveroberflächenfläche zum Pulvervolumen ist nachstehend angegeben.

(1) Wenn angenommen wird, daß das Pulver kugelförmig ist:

$$\text{Oberflächenfläche: } S = \pi \cdot d^2$$

$$\text{Pulvervolumen: } V = \pi \cdot d^3/6$$

(wobei d der Durchmesser des Pulvers ist)

Verhältnis der Oberflächenfläche zum Volumen:

$$S/V = 6/d.$$

(2) Nimmt man an, daß das Pulver würfelförmig ist:

$$\text{Oberflächenfläche: } S = 6 \cdot d^2$$

$$\text{Pulvervolumen: } V = d^3$$

(wobei d die Länge einer Seite ist)

Verhältnis der Oberflächenfläche zum Volumen:

$$S/V = 6/d.$$

Aus den voranstehenden Überlegungen ergibt sich, daß bei geringeren Abmessungen des Pulvers das Verhältnis der Oberflächenfläche zum Volumen zunimmt. Wenn daher die Pulveroberfläche eng mit einem Oxidfilm und dergleichen bedeckt ist, wird die Verarbeitung desto stärker durch den Oxidfilm beeinflusst, desto kleiner die Abmessungen des Pulvers sind.

Zusätzlich wird angenommen, daß der hohe Schmelzpunkt des Hartmetalls das Schweißen erschwert. Dies liegt daran, daß der hohe Schmelzpunkt dazu führt, daß ein geschmolzener Abschnitt des Hartmetalls beim Schweißen nur schwer fließt. Im Gegensatz hierzu kann ein geschmolzener Abschnitt eines Stahls beim Schweißen leicht fließen.

Berücksichtigt man, daß die Oxidschicht auf der Pulveroberfläche die abgelagerte Schicht daran hindert, verschmolzen zu werden und an dem Werkstück anzuhängen, so werden die komprimierten Pulver durch Oxid leicht beeinflusst, und wird dieser Einfluß des Oxids größer, wenn die Pulverabmessungen kleiner werden. Im Vergleich hierzu ist im Falle einer Festkörper-Titan-elektrode das Verhältnis einer Oxidschicht zur Oberfläche klein. Daher ist es möglich, die Oberfläche mit einer Metall-Ti-Elektrode zu beschichten, obwohl dies wenig effizient ist.

Ti lagert sich auf dem Werkstück im Fall einer Festkörper-Ti-Elektrode relativ gut ab. Ti lagert sich auch dann gut ab, wenn die Elektrode gesintert oder zeitweilig gesintert wurde, in einem Vakuumofen oder dergleichen. Allerdings ist das Ausmaß der Ablagerung (die Dicke) bei der Ti-Feststoffelektrode oder der Ti-Sinterelektrode gering, und ist in diesen Fällen die Haftfestigkeit geringer, verglichen mit einer Grünkörper-Kompaktelektrode aus TiH_2 , die später beschrieben wird. Es wird nämlich angenommen, daß ein Störfaktor infolge des Oxids unberücksichtigt bleibt.

Wie aus der voranstehenden Beschreibung deutlich wird, ist bei dem konventionellen Oberflächenbehandlungsverfahren unter Verwendung einer elektrischen Entladung der Materialpulver der Grünkörper-Kompaktelektrode aus Ti und dergleichen eng mit dem Oxidfilm bedeckt (TiO_2). Daraus wird verständlich, daß selbst dann, wenn Sauerstoff teilweise von der Pulveroberfläche bei der elektrischen Entladung freigegeben wird, der Oxidfilm immer noch verhindert, daß das Pulvermetall, welches die Elektrode ausbildet, auf der Werkstückoberfläche abgelagert wird, und mit dem Werkstückmetall verschmilzt. Darüber ist die Temperatur der thermischen Zersetzung von TiO_2 sehr hoch ($1800^\circ C$). Wenn das Metallpulver der Elektrode daher infolge des Drucks der elektrischen Entladung gestreut wird, treffen viele Pulverteilchen auf die Werkstückoberfläche in Form von TiO_2 auf. Darüber hinaus ist es erforderlich, den Spalt zwischen den Elektroden zur Erzeugung der elektrischen Entladung enger auszubilden, da der Oxidfilm die Erzeugung der elektrischen Entladung erschwert. Daher treten bei dem Oberflächenbehandlungs-vorgang Kurzschlüsse auf. Aus diesem Grund beeinträchtigt der Oxidfilm die Werkstückoberfläche, und beeinflusst den Wirkungsgrad der Bearbeitung.

Ein Ziel der Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Oberflächenbehandlungsverfahrens durch Bearbeitung mittels elektrischer Entladung, bei welchem Materialpulver gut auf einem Werkstück wie einem gesinterten Hartmetall mit hoher Haftfestigkeit abgelagert werden können, Kurzschlüsse während der Bearbeitung verhindert werden können, der Wirkungsgrad verbessert werden kann, und eine gleichmäßige und gut aussehende Endbearbeitungs-oberfläche zur Verfügung gestellt werden kann.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Oberflächenbehandlungsverfahren mittels elektrischer Entladung zur Verfügung gestellt. Bei diesem Verfahren wird eine Entladungselektrode so angeordnet, daß sie einem Werkstück gegenüberliegt. Die Entladungselektrode wird durch Bearbeitung von Metallpulvern hergestellt, die zumindest Pulver aus einem Metallhydrid enthalten. Dann wird eine elektrische Entladung zwischen der Entladungselektrode und dem Werkstück in einem Arbeitsfluid erzeugt, welches Kohlenstoff enthält. Daher wird eine Beschichtungsschicht, die Hydrid enthält, auf einer Oberfläche des Werkstücks erzeugt.

Die Erfindung wird nachstehend anhand zeichnerisch dargestellter Ausführungsbeispiele näher erläutert, aus welchen sich weitere Vorteile und Merkmale ergeben. Es zeigt:

Fig. 1 ein Flußdiagramm eines konventionellen Oberflächenbehandlungsverfahrens unter Verwendung einer Grünkörper-Kompaktelektrode aus einer Mischung aus WC + Co;

Fig. 2 eine erläuternde Ansicht des Grundprinzips der Primärbearbeitung von Fig. 1;

Fig. 2a eine erläuternde Ansicht des Grundprinzips einer sekundären Bearbeitung von Fig. 1;

Fig. 3a eine Mikroskopaufnahme eines Schnitts einer bearbeiteten Schicht eines Werkstücks nach der Primärbearbeitung von Fig. 1;

Fig. 3b eine Mikroskopaufnahme eines Schnitts einer bearbeiteten Schicht eines Werkstücks nach der sekundären Bearbeitung von Fig. 1;

Fig. 3c eine vergrößerte Mikroskopaufnahme von Fig. 3b; und

Fig. 4 Diagramme zum Vergleich der Ergebnisse von Abriebversuchen, die bei Oberflächen durchgeführt wurden, die mit dem erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlungsverfahren bzw. einem konventionellen Behandlungsverfahren hergestellt wurden.

(Erste Ausführungsform)

Die erste Ausführungsform eines Oberflächenbehandlungsverfahrens gemäß der Erfindung verwendet eine TiH_2 -Grünkörper-Kompaktelektrode für die Bearbeitung mittels einer elektrischen Entladung. Die TiH_2 -Grünkörper-Kompaktelektrode wird durch Verdichtung von Pulver aus TiH_2 hergestellt, welches eine vorbestimmte Korngröße aufweist, bei einem vorbestimmten Druck. Die Grünkörper-Kompaktelektrode wird normalerweise scheibenförmig mit festem Durchmesser und fester Dicke ausgebildet. Dann wird der scheibenförmige kompakte Grünkörper mit dem Vorderende einer Metallfestkörperelektrode verbunden, beispielsweise einer Kupferstange, über einen leitfähigen Kleber. Hierdurch wird eine elektrische Entladungselektrode aus TiH_2 erhalten. Die TiH_2 -Grünkörper-Kompaktelektrode wird zur Oberflächenbehandlung eines vorbestimmten Hartmetalls als Werkstück verwendet. Bei dieser Behandlung wird eine elektrische Entladung in einem Arbeitsfluid zwischen der TiH_2 -Grünkörper-Kompaktelektrode und dem Hartmetall unter festen Bedingungen hergestellt. Das Arbeitsfluid enthält Kohlenstoff oder ein Polymermaterial, welches sich thermisch zersetzt, so daß Kohlenstoff erzeugt wird. Im einzelnen besteht das Polymermaterial aus Mineralöl und Fett oder einem Pflanzenöl und Fett. Diese Verarbeitung entspricht der primären Bearbeitung der konventionellen Oberflächenbehandlung, die im Schritt S1 von Fig. 1 gezeigt ist, obwohl die Bearbeitungsbedingungen unterschiedlich sind.

Charakteristische Funktionen und Effekte des erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlungsverfahrens werden nachstehend beschrieben, wobei ein TiH_2 -Kompakt-Grünkörper als Elektrode verwendet wird.

Wasserstoff beginnt sich von TiH_2 bei einer Temperatur von $300^\circ C$ oder mehr abzutrennen. Man nimmt an, daß die Oberfläche des Werkstück am Entladungspunkt während der elektrischen Entladung auf dem Siedepunkt gehalten wird, und daß dieser Zustand normalerweise über einen Zeitraum von 0,1 bis 1000 Mikrosekunden andauert. Dann ist TiH_2 vollständig zersetzt.

Zu diesem Zeitpunkt zeigen Ti und der zersetzte Wasserstoff eine sehr aktive chemische Reaktion. Eine Wasserstoffverbindung wie TiH_2 ist nämlich instabil und reagiert mit hoher Aktivität. Man weiß dies aufgrund allgemeiner Kenntnisse über chemische Reaktionen.

Genauer gesagt ist Oxid oder dergleichen selbst auf der Oberfläche eines Hartmetalls und von Stahl und dergleichen vorhanden, obwohl es hier möglicherweise nicht fest anhaftet. Der Wasserstoff im entstehenden Zustand trifft dann auf die Werkstückoberfläche auf,

und entfernt oder reinigt einen Oxidfilm und dergleichen, der auf der Werkstückoberfläche vorhanden ist.

Weiterhin trifft Ti, welches nicht mit Oxid bedeckt ist, und seine hohe Aktivität beibehält, auf die Werkstückoberfläche auf, so daß Ti auf dem Werkstück mit hoher Haftfestigkeit abgelagert werden kann. Darüber hinaus ist TiH_2 an sich zerbrechlich, so daß es in kleine Teilchen aufgebrochen wird, wenn die elektrische Entladung erzeugt wird, und kleiner wird als den ursprünglichen Kornabmessungen von TiH_2 entspricht. Daher verbessert TiH_2 die Oberflächenrauigkeit der festgestellten Oberfläche des Werkstücks, und macht sie glatter als dann, wenn sie mit dem konventionellen kompakten Grünkörper aus WC-Co erhalten wird, wenn die Bearbeitung unter denselben elektrischen Bedingungen durchgeführt wird. Bei der konventionellen Elektrode beträgt die Oberflächenrauigkeit R_{max} 30–40 μm . Im Gegensatz hierzu beträgt bei der erfindungsgemäßen Elektrode die Oberflächenrauigkeit 6–12 μm R_{max} .

Weiterhin wird eine Oberfläche des Werkstücks am Anfang durch Wasserstoff im entstehenden Zustand gereinigt, und dann werden die TiH_2 -Pulver auf dieser sauberen Werkstückmetalloberfläche abgelagert. Nach dem ersten Bearbeitungszyklus ist die gesamte Werkstückmetalloberfläche mit Ti oder TiC beschichtet. Hierbei entsteht TiC durch chemische Reaktion von Ti mit Kohlenstoff, der aus dem zersetzten Öl stammt. Diese Ti- oder TiC-Oberfläche bildet dann eine Werkstückoberfläche, die mit der folgenden elektrischen Entladung bearbeitet werden soll. Dies bedeutet, daß keine Teilchen vorhanden sind, die durch solches Ti abgedeckt sind, welches TiO_2 enthält, anders als beim Stand der Technik. Die durch die folgenden Beschichtungsschritte erhaltenen, abgelagerten Schichten verbinden sich daher mit der ersten Schicht unter sehr hoher Adhäsionskraft. Aufgrund der voranstehenden Tatsachen zeigt die Beschichtungsschicht bei der vorliegenden Ausführungsform eine extrem hohe Adhäsion an dem harten Metall. Ein Abriebversuch beweist, daß hierbei hervorragende Verschleißigenschaften erzielt werden, die bislang nicht erhalten wurden.

Es ist unmöglich, mit üblicher Lichtbogenschweißung Hartmetalle zu schweißen. Bei der Bearbeitung mit einer elektrischen Entladung erreicht allerdings der Entladungspunkt den Siedepunkt des Hartmetallmaterials. Darüber hinaus ist die Energiedichte 100mal höher als beim Lichtbogenschweißen und dergleichen. Daher haftet die Beschichtungsschicht fest selbst an dem Hartmetall, wenn wie voranstehend geschildert die Metalloberfläche gereinigt wird.

(Erstes Beispiel)

Die Grünkörper-Kompaktelektrode aus TiH_2 wurde folgendermaßen hergestellt. Zuerst wurden Pulver aus TiH_2 mit einer Korngröße von 10 Mikrometer oder weniger unter einem Druck von 11,4 Tonnen (etwa 6500 kg/cm^2) zur Form einer Scheibe mit einem Durchmesser von 15 mm und einer Dicke von etwa 5 mm verdichtet. Die so erzeugte Grünling-Scheibe wurde mit einem Ende einer Kupferstange über einen leitfähigen Kleber verbunden, um eine Elektrode für eine elektrische Entladung auszubilden. Als Werkstück wurde ein hartes Metall aus WC + TiC + Co (GTi30, Mitsubishi Materials Inc.) verwendet.

Dann wurde eine elektrische Entladung zwischen der TiH_2 -Grünlingelettrode und dem Hartmetall unter den nachstehend angegebenen Bedingungen erzeugt, wo-

durch eine abgelagerte Schicht auf der Werkstückoberfläche hergestellt wurde. Die Oberflächenbehandlung durch Bearbeitung mit elektrischer Entladung wurde nur unter Einsatz der TiH_2 -Grünlingelettrode durchgeführt, was der primären Bearbeitung bei dem konventionellen Verfahren entspricht.

1) Bearbeitungsbedingungen; Härte, Rauigkeit der festgestellten Oberfläche; Ergebnisse des Abriebversuchs

i) Bearbeitungsbedingungen:

Entladungsstrom: $I_p = 3,5 A$

Impulsbreite: $\tau_p = 32 \mu s$

Bearbeitungszeitraum: 2 Minuten

Elektrodenpolarität: Minus (–)

ii) Härte, Rauigkeit der festgestellten Oberfläche:

Vickershärte: $H_v = 600 - 900$ (Meßdruck: 10 g)

Dicke der abgelagerten Schicht: 13 μm

Rauigkeit der festgestellten Oberfläche: 10 μm R_z

iii) Ergebnisse des Abriebversuchs

(Ohkoshi Stift-Scheiben-Verfahren):

Atmosphäre: Luftatmosphäre

Stiftform: Durchmesser 7,98 mm (0,5 cm^2)

Andruckkraft: 0,5 kg

Druck: 1 kg/cm^2

Reibungsgeschwindigkeit: 1 m/s

Scheibenmaterial: SKH-3.

Fig. 4 zeigt Ergebnisse des Reibungsverschleißversuchs für die Werkstückoberfläche, die gemäß dem ersten Beispiel für das Oberflächenbehandlungsverfahren behandelt wurde, zusammen mit verschiedenen Vergleichsbeispielen. Die Diagramme in Fig. 4 zeigen Ergebnisse des Abriebversuchs nach einer Bewegungsentfernung von 25 km.

Bei der Oberflächenbehandlung gemäß dem ersten Beispiel wurde ein Abriebverlust von 0 mg bei dem Werkstück erzielt, wie unter (6) und (7) von Fig. 4 gezeigt ist.

Abriebverluste für die Hartmetallmaterialien, die durch andere Verfahren behandelt wurde, sind nachstehend angegeben, zum Vergleich mit den Ergebnissen des Abriebversuchs gemäß dem ersten Beispiel.

Der Abriebverlust eines Hartmetalls (GTi30) bei einer geschliffenen Versuchsfläche betrug 2,1 mg ((1) und (2) von Fig. 1), wobei die durchgezogene Linie den Fall (1) zeigt, und die gestrichelte Linie den Fall (2).

Abriebverluste des Hartmetalls bei einer Versuchsfläche, die mit einer elektrischen Entladung unter Verwendung einer Titanelektrode behandelt wurde, betrugen 0,7 bis 1,5 mg (in Fig. 4: (3), (4) und (5)).

Abriebverluste des Hartmetalls bei einer Versuchsfläche, die durch Ionenmischung von $TiN + Ti_2N$ behandelt wurde (Filmdicke 2 μm), betrugen 1,5 mg.

(Nachwort) Die Auflösung bei der Messung der Abriebverluste beträgt annähernd 0,1 mg.

Die Härte von $H_v = 600 - 900$, die bei dem ersten Beispiel erzielt wurde, entspricht nur der Härte eines abgeschreckten Stahls oder eines angelassenen Stahls. Allerdings ist die Abriebfestigkeit sehr hoch. Andererseits ist die Härte des Hartmetalls als Basismaterial hoch, etwa gleich $H_v = 1500 - 1800$. Allerdings tritt bei dem Hartmetall, dessen Oberfläche nur geschliffen wird, ein Abrieb von 2,1 mg auf, wie voranstehend bereits erwähnt.

(2) Untersuchungen der extremen Verbesserung
bezüglich der Abriebfestigkeit

i) Es gibt keine genaue Erklärung des Mechanismus, warum trotz der geringen Härte eine derartig hohe Abriebfestigkeit erhalten werden kann. Allerdings haben die Erfinder der vorliegenden Anmeldung folgende Vermutungen. Die Oberfläche einer abgelagerten Schicht, die bei der Bearbeitung unter einer elektrischen Entladung unter Verwendung des Grünlings aus TiH_2 erhalten wird, besteht aus Ti und TiC. Daher haftet die abgelagerte Schicht fest an der Oberfläche des Hartmetalls als Basismetall an, ohne daß dazwischen irgendein Oxid vorhanden ist.

Selbst die Oberfläche des Hartmetalls kann momentan durch die dort einwirkende elektrische Entladung ihren Schmelzpunkt erreichen, so daß abgelagertes Ti und TiC in das Basismetall hineindiffundieren und mit diesem verschmelzen können, jedenfalls in gewissem Ausmaß. Die abgelagerte Schicht besteht aus Ti und TiC, von der Innenoberfläche (einer Grenzfläche zum Basismetall) bis zur Außenoberfläche. In diesem Fall beträgt die Dicke der abgelagerten Schicht etwa 13 μm . Die abgelagerte Schicht haftet fest an dem Basismetall an, da sie kein Oxid enthält. Der Ti-Anteil an der äußersten Oberfläche der abgelagerten Schicht wird an Luft oxidiert und wird zu TiO_2 . Das Innere der abgelagerten Schicht bleibt jedoch Ti, welches aktiv ist.

Daher wird vermutet, daß nach dem Verschleiß der äußersten Schicht der abgelagerten Schicht und deren Entfernung durch das diese berührende Scheibenmaterial (SK-3) bei dem Abriebversuch das Scheibenmaterial wiederum entfernt wird, und in die Seite der abgelagerten Ti-Schicht einschmilzt. Dann bewegt sich das geschmolzene Scheibenmaterial und haftet an der Basismetalloberfläche an, die mit der Ti-Schicht beschichtet ist. Nach dem Verständnis der Erfinder haftet das transportierte Scheibenmaterial (SK-3) an der relativ weichen Ti-Oberfläche an und schützt diese, während das harte TiC auch auf der Oberfläche der abgelagerten Schicht zusammen mit dem Ti vorhanden ist.

ii) Bei der voranstehenden Untersuchung ist es erforderlich, Unterschiede zwischen der Adhäsion bei einer Oberflächenbehandlung mittels Elektroplattierung und der Adhäsion bei der erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlung logisch zu beschreiben, sowie Unterschiede zwischen dem Reinigungseffekt durch zersetzten Wasserstoff des Arbeitsfluids bei der elektrischen Entladung und des Reinigungseffekts durch den Wasserstoff aus dem TiH_2 . Bei der Elektroplattierung wird ein Plattierungsmetall auf einer negativen Elektrode abgelagert. In diesem Fall sollte die Oberfläche der negativen Elektrode durch den Wasserstoff gereinigt werden, der erzeugt wird, wenn die Wasserlösung der Metallplattierung zersetzt wird. Allerdings ist die Adhäsion des Plattierungsmetalls an einem Basismetall nicht sehr hoch. Weiterhin ist bekannt, daß das Basismetall und die plattierte Oberfläche infolge Wasserstoffversprödung brüchig werden. Es läßt sich überlegen, daß das Plattierungsmetall nicht in das Basismetall eindiffundieren und mit diesem verschmelzen kann, da die Bearbeitung nicht unter hohem Druck und hoher Temperatur erfolgt,

obwohl die plattierte Basismetalloberfläche gereinigt werden kann.

iii) Falls Arbeitsöl durch die Bearbeitung unter einer elektrischen Entladung zersetzt wird, so wird offensichtlich die Oberfläche der negativen Elektrode durch den auftreffenden Wasserstoff gereinigt, da Kohlenstoff und Wasserstoff erzeugt werden, während der meiste Kohlenstoff auf der positiven Elektrode abgelagert wird.

Dieser Effekt ist nicht vernachlässigbar. Es ist wahr, daß bei der Ablagerung der Metallpulver einer WC+Co-Elektrode auf einer Stahlfläche die abgelagerte Schicht eine extrem hohe Adhäsion aufweist.

Allerdings wurde ein Versuch unternommen, Pulver aus WC+Co auf einer Hartmetalloberfläche abzulagern, jedoch ließ sich keine hohe Adhäsion erzielen.

Zwar wurde ein weiterer Versuch unternommen, Titanpulver auf einem Stahlmaterial abzulagern, unter Verwendung einer Grünling-Elektrode, die nur aus dem Titanpulver bestand. Es ließen sich jedoch keine Bedingungen für eine gute Ablagerung finden.

Aus den voranstehend geschilderten Versuchsergebnissen und der Tatsache, daß die Metallpulver selbst dann nicht auf dem Hartmetall abgelagert werden konnten, nachdem die Metalloberfläche durch den Wasserstoff gereinigt wurde, der bei der Bearbeitung mit elektrischer Entladung erzeugt wurde, ergibt sich die Vermutung, daß eine reduzierende Reaktion bei den Metallpulvern nicht möglich ist, deren Oberfläche von einem Oxidfilm bedeckt ist, also etwa Titanpulver.

(Zweites Beispiel)

Es wurde eine elektrische Entladung zwischen einer Grünling-Elektrode aus TiH_2 und einem Hartmetall als Werkstück erzeugt, wobei einige Bedingungen unterschiedlich waren, die nachstehend angegeben sind, wodurch eine abgelagerte Beschichtungsschicht auf der Werkstückoberfläche ausgebildet wurde. Die Grünling-Elektrode aus TiH_2 wurde aus TiH_2 -Pulvern auf dieselbe Weise wie beim ersten Beispiel hergestellt. Auch das Hartmetall kann dasselbe wie bei dem ersten Beispiel sein. Hierbei wurde die Oberflächenbehandlung durch die elektrische Entladung nur mit der Grünling-Elektrode aus TiH_2 durchgeführt, was der primären Bearbeitung bei dem konventionellen Verfahren entspricht.

Eine durch diese Bearbeitung erhaltene Beschichtungsschicht wurde untersucht. Versuchsergebnisse sind nachstehend angegeben, in Bezug auf solche Fälle, in welchen die Bedingungen für die elektrische Entladung geändert wurden.

(1) Falls die Elektrodenpolarität geändert wird:

i) Grünling-Elektrodenpolarität: Minus (-)

Entladungsstrom: $I_p = 10 A$

Impulsbreite: $\tau_p = 32 \mu s$

Bearbeitungszeitraum: 5 Minuten

Härte der bearbeiteten Oberfläche: Hv = 670—900

(Meßdruck: 10 g)

ii) Grünling-Elektrodenpolarität: Plus (+)

Elektrische Bedingungen: ebenso wie oben (i).

Härte der bearbeiteten Oberfläche: Hv = 1450—1550

(Meßdruck: 10 g).

Es wurde gezeigt, daß sich die Härte der bearbeiteten

Oberfläche entsprechend der Änderung der Polarität der Elektrode ändert, wie aus den voranstehenden Fällen (1) und (2) hervorgeht.

- (2) Für den Fall, daß der Strom der elektrischen Entladung hoch ist, während seine Impulsbreite sehr klein ist.
 Entladungsstrom: $I_p = 45 \text{ A}$
 Impulsbreite: $\tau_p = 0,5 \mu\text{s}$
 Bearbeitungszeitraum: 2 Minuten
 Grünling-Elektrodenpolarität: Minus (-)
 Härte der bearbeiteten Oberfläche: Hv = 2000—3000
 (Meßdruck: 10 g)
 Härte der bearbeiteten Oberfläche: Hv = 1300—2000
 (Meßdruck: 50 g)
 Dicke der abgelagerten Schicht: 2 μm
 Rauigkeit der fertigen Oberfläche: 6 $\mu\text{m Rz}$.

Bei kleinem Meßdruck war die Härte sehr groß. Andererseits war die Härte relativ gering, oder war die bearbeitete Oberfläche relativ weich, wenn der Meßdruck groß war. Dies bedeutet, daß die abgelagerte Schicht so ausgebildet ist, daß sie eine harte Oberfläche aufweist, während ihr Inneres relativ weich ist. Die abgelagerte Schicht wies daher einen Abfall der Härte auf. Offenbar stärkt ein derartiger Abfall der Härte die abgelagerte Schicht gegen eine thermische Expansion und Schockbeanspruchungen und dergleichen beim Einsatz in der Praxis.

- (3) Angesichts der Versuchsergebnisse (1) und (2) gibt es offenbar verschiedene Arten und Weisen, die Oberfläche der abgelagerten Schicht sehr hart auszubilden, während die Schicht im Inneren allmählich weich ausgebildet wird, wodurch der Abfall der Härte in starkem Ausmaß erhöht wird. Eine Art und Weise besteht darin, die Bearbeitung mittels elektrischer Entladung in dem Zustand i) von (1) durchzuführen, und dann die nächste Bearbeitung mit elektrischer Entladung in dem Zustand (2) durchzuführen. Eine andere Art und Weise besteht darin, die Elektrodenpolarität zu ändern, beispielsweise von Minus (Zustand i) von (1)) auf Plus (Zustand ii) von (1)), oder so ähnlich.

(Drittes Beispiel)

Ein Stahl (SK-3) wurde als zu bearbeitendes Werkstück benutzt. Die Oberfläche des Stahls wurde mit einer Primärbearbeitung mittels elektrischer Entladung behandelt, und mit einer sekundären Bearbeitung unter elektrischer Entladung wie bei dem konventionellen Verfahren. Die bei diesen beiden Bearbeitungen erhaltenen Beschichtungsschichten wurde jeweils untersucht. Versuchsergebnisse sind nachstehend angegeben.

- (1) Eine Oberflächenbehandlung wurde mit dem Stahl mittels elektrischer Entladung unter Verwendung einer Grünling-Elektrode aus TiH_2 durchgeführt, als Primärbearbeitung. Die Grünling-Elektrode aus TiH_2 war dieselbe wie beim ersten Beispiel. Auch die Bearbeitungsbedingungen waren dieselben wie beim ersten Beispiel.
 Entladungsstrom: $I_p = 3,5 \text{ A}$
 Impulsbreite: $\tau_p = 32 \mu\text{s}$
 Bearbeitungszeitraum: 5 Minuten

- Härte der bearbeiteten Oberfläche: Hv = 900—1000
 (Meßdruck: 10 g)
 Dicke der abgelagerten Schicht: 47 μm
 Abriebverlust nach Abriebversuch: 0 mg
 (2) Nach der primären Bearbeitung unter den voranstehend bei (1) angegebenen Bedingungen erfolgte die sekundäre Bearbeitung bei dem Stahl (SK-3) unter Verwendung einer Graphitelektrode. Die Bedingungen bei der sekundären Bearbeitung waren folgende:
 Entladungsstrom: $I_p = 3,5 \text{ A}$
 Impulsbreite: $\tau_p = 4 \mu\text{s}$
 Bearbeitungszeitraum: 5 Minuten
 Graphitelektrodenpolarität: Minus (-)
 Härte der bearbeiteten Oberfläche: Hv = 1600—1750.

Aus den voranstehenden Ergebnissen sieht man, daß die sekundäre Bearbeitung die Härte der Werkstückoberfläche extrem stark erhöht. Statt der Graphitelektrode kann bei der sekundären Bearbeitung eine Kupferelektrode verwendet werden. Bei Verwendung einer Kupferelektrode wurde die Härte der Werkstückoberfläche in demselben Ausmaß erhöht.

Dies liegt daran, daß C (Kohlenstoff), der aus dem zersetzten Arbeitsöl stammt, mit Ti-Resten in der Beschichtungsschicht vereinigt wird, wodurch der Anteil an TiC vergrößert wird, der in der Beschichtungsschicht vorhanden ist, obwohl neues Ti oder TiC bei der Sekundärbearbeitung auf der Werkstückoberfläche nicht abgelagert wird.

(Zweite Ausführungsform)

Die zweite Ausführungsform verwendet eine Grünling-Elektrode, die durch Mischung von TiH_2 mit einem anderen Metall, Karbid, Nitrid oder Borid hergestellt wird. Eine derartige Mischung vergrößert den Bereich der voranstehend geschilderten, hervorragenden Eigenschaften von TiH_2 . Es wurde zahlreiche Versuche durchgeführt, um verschiedene Grünling-Elektroden herzustellen, durch Mischung der folgenden Substanzen mit den TiH_2 -Pulvern.

- (1) Metall, welches bei der Bearbeitung durch elektrische Entladung ein Karbid bilden kann (beispielsweise Ta, Nb, V, Zr)
- (2) Karbid (beispielsweise TiC , TaC , NbC , VC , BC , B_4C)
- (3) Nitrid (beispielsweise TiN , HfN , CBN)
- (4) Borid (beispielsweise TiB_2 , Borsäure (H_2BO_3), Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$))
- (5) Yttriumoxid (Y_2O_3).

Als typische Beispiele für die voranstehend genannten Substanzen wurden Versuche mit einer Elektrode aus einer Mischung von TiH_2 und TiB_2 durchgeführt, einer Elektrode aus einer Mischung von TiH_2 und TiN , und einer Elektrode aus einer Mischung von TiH_2 , TiB_2 und TiN , wie nachstehend gezeigt. Bei den Versuchen wurde ein Hartmetall wie bei dem ersten Beispiel als zu bearbeitendes Werkstück verwendet. Die Oberfläche des Hartmetalls wurde durch eine primäre Bearbeitung unter elektrischer Entladung wie beim ersten Beispiel behandelt. Im übrigen wurde das Hartmetall weiter durch eine sekundäre Bearbeitung mit elektrischer Entladung behandelt, wie bei dem dritten Beispiel. Die in

diesen zwei Fällen erhaltenen Beschichtungsschichten wurde jeweils untersucht. Versuchsergebnisse sind nachstehend als vierte bis sechste Ausführungsform angegeben.

Hierbei stellte sich bei den Versuchen folgendes heraus. Nur durch die primäre Bearbeitung übersteigt die Härte der Werkstückoberfläche die Härte des Hartmetalls selbst. Allerdings stellte sich heraus, daß die sekundäre Bearbeitung unter Verwendung einer Graphitelektrode oder dergleichen die Härte weiter verbesserte. Es kann gut sein, eine Kupferelektrode, Wolframelektrode oder dergleichen statt der Graphitelektrode zu verwenden. Bei der sekundären Bearbeitung wies das bearbeitete Hartmetall einen Härteabfall in der Hinsicht auf, daß die Härte an seiner Oberfläche die Hälfte des Wertes für Diamant betrug (ebenso wie bei CBN, Hv = 5000 oder mehr), während das Innere weich wurde.

(Viertes Beispiel)

Elektrodenmaterial: $\text{TiH}_2 + \text{TiB}_2$ (Gewichtsverhältnis 7 : 3)

(1) Eine Grünling-Elektrode aus $\text{TiH}_2 + \text{TiB}_2$ wurde auf dieselbe Weise hergestellt wie die Elektrode beim ersten Beispiel. Wurde nur die primäre Bearbeitung unter Verwendung dieser Elektrode eingesetzt, so erhielt man folgende Ergebnisse unter den nachstehend angegebenen Bedingungen:
Elektrische Bedingungen: $I_p = 5,5 \text{ A}$, $\tau_p = 32 \mu\text{s}$
Bearbeitungszeitraum: 5 Minuten
Härte: Hv = 1850-2500 (Druck: 10 g)
Dicke: 24–28 μm
Härte: Hv = 1650-2500 (Druck: 50 g).
Als Ergebnis eines Abriebversuchs, der auf dieselbe Weise wie bei dem ersten Beispiel durchgeführt wurde, ergab sich ein Abriebverlust bei der Werkstückoberfläche von 0 mg.
Zusätzlich wurde die voranstehend geschilderte Bearbeitung mittels elektrischer Entladung auf einer Schneidoberfläche und einer Vorderflanke einer harten Bohrschneide (Mitsubishi Materials Inc., Material UTi20) jeweils zwei Minuten lang durchgeführt. Dann wurde der Einsatz als Schneidwerkzeug dadurch untersucht, daß ein Schneidversuch unter Verwendung einer Drehbank unternommen wurde. Es zeigte sich, daß die bearbeitete Bohrschneide eine Lebensdauer aufwies, die 1,9 mal so groß war wie bei einer Bohrschneide ohne Bearbeitung mittels elektrischer Entladung, unter den nachstehend angegebenen Schneidbedingungen.
Weiterhin wurde ein weiterer Versuch durchgeführt, bei welchem die Bedingungen für die elektrische Entladung folgendermaßen geändert wurden:
Elektrische Bedingung: $I_p = 8 \text{ A}$, $\tau_p = 8 \mu\text{s}$
Bearbeitungszeitraum: 5 Minuten.
Die so bearbeitete Bohrschneide wies eine Lebensdauer auf, die das 2,8-fache der Lebensdauer einer Bohrschneide ohne Bearbeitung mittels elektrischer Entladung betrug, unter den nachstehend angegebenen Schneidbedingungen.
Schneidbedingungen:
Geschnittenes Material: S45C
Schneidtiefe: 0,5 mm
Vorschub: 0,3 mm/Umdrehung
Schneidgeschwindigkeit: 160 m/Minute
Trockenes Schneiden.
Beurteilung der Lebensdauer: Abriebbreite der

Vorderflanke bei Schneidentfernung von 7 km (üblicherweise als VB bezeichnet).

(2) Nach der primären Bearbeitung wurde die sekundäre Bearbeitung durchgeführt, unter Verwendung der Graphitelektrode über einen Zeitraum von fünf Minuten, unter folgenden Bedingungen:

Elektrische Bedingung: $I_p = 3,5 \text{ A}$, $\tau_p = 4 \mu\text{s}$

Bearbeitungszeitraum: 5 Minuten

Grünling-Elektrodenpolarität: Minus (–)

Härte: Hv = 2100–5100 (Druck: 10 g)

Härte: Hv = 1500–3000 (Druck: 50 g)

Dicke: 32–36 μm .

Die Härte von Hv = 5000 liegt am nächsten an der Diamanthärte von Hv = 10000, und ist gleich der Härte von CBN, Hv = 5000. In diesem Fall zeigt die Beschichtungsschicht ebenfalls eine abnehmende Härteverteilung, so daß die Beschichtungsschicht eine sehr harte Oberfläche aufweist, wogegen sie nach innen hin allmählich weicher wird. Die Beschichtungsschicht weist die Eigenschaften sowohl einer Oberflächenhärte als auch einer Zähigkeit auf, so daß sie sehr nützlich ist.

(Fünftes Beispiel)

Elektrodenmaterial: $\text{TiH}_2 + \text{TiN}$ (Gewichtsverhältnis 7 : 3)

(1) Primärbearbeitungsbedingungen:

Elektrische Bedingung: $I_p = 5,5 \text{ A}$, $\tau_p = 32 \mu\text{s}$

Bearbeitungszeitraum: 5 Minuten

Elektrodenpolarität: Minus (–)

Härte: Hv = 1050–1800 (Druck 10 g).

Wenn nur die primäre Bearbeitung durchgeführt wurde, zeigte die Beschichtungsschicht eine hohe Härte, die nicht ganz die Härte der Beschichtungsschicht erreichte, die bei Verwendung der Grünling-Elektrode aus $\text{TiH}_2 + \text{TiB}_2$ beim vierten Beispiel erreicht wurde, jedoch dieser nahe kam.

(2) Wenn die sekundäre Bearbeitung unter Verwendung der Graphitelektrode nach der primären Bearbeitung durchgeführt wird, nimmt die Härte der Beschichtungsschicht einen Wert von etwa Hv = 1700–2300 an.

(Sechstes Beispiel)

Elektrodenmaterial: $\text{TiH}_2 + \text{TiB}_2 + \text{TiN}$ (2 : 1 : 1)

(1) Härte unter alleiniger Primärbearbeitung.

Die Bearbeitungsbedingungen waren dieselben wie beim ersten Beispiel, bei einem Bearbeitungszeitraum von fünf Minuten.

Härte: Hv = 2000–2300 (Druck: 10 g)

Dicke: 12–18 μm .

(2) Härte im Falle einer zusätzlich durchgeführten sekundären Bearbeitung unter Verwendung der Graphitelektrode:

Die Bearbeitungsbedingungen waren dieselben wie bei dem ersten Beispiel, wobei der Bearbeitungszeitraum fünf Minuten betrug.

Härte: Hv = 2550–6050 (Druck: 10 g)

Dicke: 14–18 μm .

Wenn ein hoher Meßdruck (50 g) gewählt wurde, sank die Härte auf etwa Hv = 1800 ab. Hieraus wird deutlich, daß die Beschichtungsschicht ebenfalls einen Härteabfall aufweist.

Ein Ziel der ersten und zweiten Ausführungsform besteht darin, den Abriebwiderstand eines Werkstücks zu erhöhen. Die primäre Bearbeitung mit der Grünling-Elektrode aus TiH_2 führte zu einem hohen Abriebwiderstand, obwohl die Härte nicht so hoch war. Nach unserem Verständnis liegt das daran, daß die Adhäsion der abgelagerten Schicht sehr stark ist. Wurde TiB_2 und dergleichen dem TiH_2 hinzugefügt, zeigte darüber hinaus die Beschichtungsschicht eine hohe Härte und einen hohen Abriebwiderstand.

Besteht andererseits die Befürchtung eines Versprödungsbruchs infolge einer zu hohen Härte, so ist es wirksam, Substanzen wie Nb, Ta oder NbC, TaC und dergleichen hinzuzufügen, um die erforderliche Zähigkeit oder Festigkeit zu erzielen. Diese Vorgehensweise ist in der Hartmetallwerkzeugindustrie bekannt.

Es wurde eine Oberflächenbehandlungsbearbeitung unter denselben Bedingungen durchgeführt wie bei dem ersten Beispiel, während Ta, Nb und V bis TiH_2 jeweils in einem Gewichtsanteil von 10% hinzugefügt wurde. Im Falle von Ta, Nb ergab sich eine Härte von Hv=600–700. Im Falle von V betrug die Härte Hv=900. Die Härte nahm daher in keinem der beiden Fälle zu. Schlug man allerdings mit einem Hammer oder dergleichen auf die Beschichtungsoberfläche, so war es schwierig, die Beschichtungsoberfläche zu beschädigen oder zu zerbrechen. Daraus geht hervor, daß die Zähigkeit bzw. Festigkeit der Beschichtungsschicht verbessert wurde. Die Beschichtungsbearbeitung war stabil. Nach einer Bearbeitung von fünf Minuten ergab sich eine Dicke der abgeschichteten Schicht von 10 bis 20 μm .

Angeblich sind Nb, TaC, VC und dergleichen auch in der Hinsicht wirksam, daß sie die Festigkeit oder Zähigkeit eines Schneidwerkzeugs bei dessen intermittierendem Einsatz verbessern. Daher wurden diese Substanzen jeweils TiH_2 mit einem Gewichtsanteil von etwa 10% bei diesem Versuch hinzugefügt. Es ergab sich eine Härte von Hv=900–1050, also nicht sehr hoch. Allerdings ließ sich die Beschichtungsschicht gut ablagern, und war die Beschichtungsbearbeitung stabil. Nach einer Bearbeitung von fünf Minuten betrug die Dicke der abgelagerten Schicht etwa 20 bis 30 μm . Die Beschichtungsschicht war fest und widerstandsfähig gegen Schlagbeanspruchungen und dergleichen.

(Vierte Ausführungsform)

Wie voranstehend geschildert ist es offensichtlich, daß man eine abgelagerte Schicht mit höherer Härte auf der Werkstückoberfläche erreichen kann, wenn man TiH_2 allein verwendet, oder eine einfache Substanz wie etwa TiB_2 oder TiN dem Basismaterial TiH_2 beifügt. Wie voranstehend geschildert liegt der Grund dafür, daß TiH_2 an dem Basismetall anhaftet, daran, daß die zu beschichtende Werkstückoberfläche durch Wasserstoffionen reduziert wird, die erzeugt werden, wenn das Hydrid zerlegt wird. Weiterhin trägt es zur besseren Adhäsion von TiH_2 bei, daß das zersetzte Ti in hohem Ausmaß aktiviert ist. Weiterhin wird angenommen, daß infolge der Tatsache, daß Ti verkleinert oder verfeinert wird, wenn die elektrische Entladung erzeugt wird, die effektive Auftrefffläche von Ti auf das Basismetall vergrößert wird, wodurch die Adhäsion von TiH_2 verbessert wird. Weiterhin ergibt sich die Eigenschaft, daß infolge der Verfeinerung von Ti und der sich hieraus

ergebenden feineren abgelagerten Struktur eine geringe Rauigkeit der fertiggestellten Oberfläche ergibt.

Aufgrund der voranstehend geschilderten Prinzipien kann ein Metallhydrid zur Oberflächenbearbeitung verwendet werden. Bei der Oberflächenbearbeitung verwendbare Hydride sind folgende:

ZrH_2 , VH, VH_2 , NbH, TaH, Fe TiH_2 , $LaNi_5H_6$, $TiMnH_2$, NaBH₄.

Als ein Beispiel für die voranstehend angeführten Metallhydride wurde ein Versuch mit ZrH_2 durchgeführt, und das betreffende Ergebnis ist nachstehend als das siebte Beispiel beschrieben. Zr weist eine hervorragende Hitzebeständigkeit und Korrosionsfestigkeit auf, und wird in Kernreaktoren als Moderator für thermische Neutronen verwendet. Es wird bei Schneidwerkzeugen, Lagern, wärme- und abriebbeständigen Teilen von Wärmekraftmaschinen, Pumpenteilen und dergleichen eingesetzt.

(Siebtes Beispiel)

Eine Grünling-Elektrode wurde aus ZrH_2 -Pulver unter denselben Bedingungen hergestellt wie beim ersten Beispiel:

Verdichtungsdruck von 6500 kg/cm². Stahlmaterial SK-3 als Werkstück wurde mit der Grünling-Elektrode aus ZrH_2 unter folgenden elektrischen Bedingungen bearbeitet: $I_p = 5,5$ A und $t_p = 32$ μs . Hierbei ergab sich, daß ZrH_2 -Pulver auf dem Werkstück in einem äußerst stabilen Bearbeitungszustand abgelagert wurde. Eine Bearbeitung von fünf Minuten führte zu einer abgelagerten Schicht mit einer Dicke von 8 bis 10 μm und eine Härte von Hv=660–690. Obwohl die Härte nicht sehr hoch war, zeigte die abgelagerte Schicht einen hohen Abriebwiderstand.

Wenn eine abgelagerte Schicht mit hoher Härte erforderlich ist, wird eine Sekundärbearbeitung unter Verwendung einer Graphitelektrode und dergleichen durchgeführt, wie bei dem voranstehend geschilderten Beispiel. Die Sekundärbearbeitung erhöht die Härte der abgelagerten Schicht. Die elektrischen Bedingungen bei der Sekundärbearbeitung waren: $I_p = 3,5$ A, $t_p = 4$ μs , Graphitelektrode (–). Hierdurch wurde eine Härte von Hv=1350–2350 erreicht.

(Fünfte Ausführungsform)

In einigen Fällen muß bei Aluminium, Zink oder Stahl (insbesondere bei unlegiertem Stahl) die Oberfläche eine hohe Abriebfestigkeit aufweisen, wogegen es nicht erforderlich ist, eine besonders hohe Oberflächenhärte vorzusehen. Es ist beispielsweise manchmal gewünscht, einen ausreichenden Abriebwiderstand zu erzeugen, während die Härte nicht so hoch ist, nämlich bei einer Oberfläche eines verschleißbeständigen Teils eines Aluminiummotors, einer Oberfläche einer aus Zink bestehenden Form, oder einer Oberfläche eines mechanischen Teils, welches aus unlegiertem Stahl besteht. In diesem Fall wird eine Entladungselektrode dadurch hergestellt, daß TiH_2 -Pulver und das Pulver aus einem Metall eines Basismaterials gemischt werden, bei welchem die Oberflächenbearbeitung erfolgen soll. Wenn die Oberfläche des Metalls mit einer Bearbeitung unter elektrischer Entladung mit einer derartig hergestellten Elektrode bearbeitet wird, wird die Metalloberfläche mit einem Film beschichtet, der eine hohe Adhäsion und eine höhere Härte aufweist als das Basismaterial.

Als spezifisches Beispiel wird die Bearbeitung von

Aluminium unter Verwendung einer Grünling-Elektrode aus $TiH_2 + Al$ nachstehend geschildert.

(Achstes Beispiel)

Eine Grünling-Elektrode wurde dadurch hergestellt, daß Pulver eines Werkstücks (Aluminiumdruckgußmaterial mit 11% Si) mit TiH_2 -Pulver gemischt wurde. Das Mischungsverhältnis $TiH_2:Al$ betrug 3 : 7 (Gewichtsverhältnis). Bei elektrischen Bedingungen von etwa $I_p = 5$ A und $\tau_p = 32 \mu s$ ergab sich eine Härte der Werkstückoberflächenschicht von etwa $H_v = 400 - 600$. Bei elektrischen Bedingungen von etwa $I_p = 20$ A und $\tau_p = 260 \mu s$ erreichte die Härte der Oberflächenschicht einen Wert von etwa $H_v = 1400$. Dasselbe Ergebnis läßt sich erzielen, wenn die voranstehend geschilderte Bearbeitung bei Zink durchgeführt wird, wobei eine Elektrode mit derselben Zusammensetzung eingesetzt wird.

(Sechste Ausführungsform)

Es gibt eine sogenannte Superwiderstandslegierung (Superlegierung) bei Nicht-Eisenmetallen, die ebenfalls mit einer Oberflächenbehandlung mit einer Bearbeitung mittels elektrischer Entladung behandelt werden kann. Ein Material aus Ti, 6% aus Al und 4% V weist eine Zugfestigkeit von etwa 100 kg/mm^2 und eine Vickershärte von etwa $H_v = 260$ auf. Die Oberfläche dieses Materials als Werkstück wurde mit einer Grünling-Elektrode aus ZrH_2 bearbeitet, deren Fläche $1,7 \text{ cm}^2$ betrug, unter den elektrischen Bedingungen von $I_p = 5,5$ A und $\tau_p = 32 \mu s$. Dann wies die auf dem Werkstück abgelagerte Schicht eine Härte von $H_v = 660 - 690$ auf, und eine Dicke von 10 μm . Wenn die Werkstückoberfläche durch die sekundäre Bearbeitung unter Verwendung einer Graphitelektrode weiter bearbeitet wurde, wies sie eine Härte von $H_v = 1350 - 2000$ auf.

Dasselbe Ergebnis wurde erzielt, wenn eine Legierung aus Ni-Al-Ti-Nb-Ta durch die voranstehend geschilderte Oberflächenbehandlung bearbeitet wurde, mit Hilfe einer Bearbeitung mit elektrischer Entladung, um so eine Beschichtung auf der Oberfläche auszubilden.

Zwar wurden bereits zahlreiche Variationen des erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlungsverfahrens voranstehend geschildert, jedoch wird darauf hingewiesen, daß ein zu bearbeitendes Werkstückmaterial, also ein Gegenelektrodenmaterial, welches einer Entladungselektrode zur Erzeugung einer elektrischen Entladung gegenüberliegt, als Hauptbestandteile folgende Substanzen enthalten kann: Stahl, Spezialstahl, Hartmetall, Cermet (Keramik-Metallverbindung), Aluminium, Aluminiumlegierung, Zink, Zinklegierung, Kupfer, Kupferlegierung, und eine superwärmebeständige Legierung (auch als Superlegierung bezeichnet), welche Ni, Co und dergleichen als Hauptbestandteile enthält. Auch ein sogenanntes Nicht-Eisenmaterial oder eine Nicht-Eisenlegierung kann mit dem erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlungsverfahren bearbeitet werden.

Durch das erfindungsgemäße Oberflächenbehandlungsverfahren kann eine Beschichtungsschicht, die eine Dicke von einigen um bis zu einigen zehn um aufweist, und ein hohes Adhäsionsvermögen aufweist, auf einer Oberfläche eines Werkstücks ausgebildet werden, das beispielsweise aus Stahl, Hartmetall und dergleichen besteht, durch Ausformen von Metallhydridpulver aus Ti, Zr, V, Nb, Ta und dergleichen zu einer Grünling-Elektrode, und Erzeugung einer elektrischen Entladung in

einem Arbeitsfluid.

Diese Beschichtungsschicht weist eine sehr gute Abriebfestigkeit auf. Darüber hinaus ist die Rauigkeit einer endbearbeiteten Werkstückoberfläche ebenfalls besser als bei anderen Vergleichsbeispielen ($WC + Co$) unter denselben elektrischen Bedingungen, wobei die Oberflächenrauigkeit bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Hälfte bis ein Drittel der Oberflächenrauigkeit bei dem Verfahren gemäß den Vergleichsbeispielen beträgt.

Wenn das Metallhydrid mit TiB_2 , TiN , TiC , TaC , NbC oder VC gemischt wird, weist die bearbeitete Werkstückoberfläche eine größere Härte auf.

Wird ein Metall wie Ta, Nb oder V zum Metallhydrid hinzugefügt, erzielt man eine Verbesserung der Festigkeit oder Zähigkeit der Werkstückoberfläche. Wenn die Sekundärbearbeitung mit einer Graphitelektrode, einer Kupferelektrode und dergleichen durchgeführt wird, wird die Härte um 50% auf etwa das Doppelte erhöht.

Patentansprüche

1. Oberflächenbehandlungsverfahren mittels elektrischer Entladung mit folgenden Schritten:

Anordnung einer Entladungselektrode gegenüberliegend einem Werkstück (15), wobei die Entladungselektrode durch Formen von Metallpulver hergestellt ist, welches zumindest Pulver aus einem Metallhydrid enthält; und

Erzeugung einer elektrischen Entladung zwischen der Entladungselektrode und dem Werkstück in einem Arbeitsfluid, in welchem Kohlenstoff enthalten ist, wodurch eine Beschichtungsschicht, die das Hydrid enthält, auf einer Oberfläche des Werkstücks ausgebildet wird.

2. Oberflächenbehandlungsverfahren mittels elektrischer Entladung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Arbeitsfluid ein Polymermaterial enthält, welches zur Erzeugung von Kohlenstoff thermisch zersetzt wird.

3. Oberflächenbehandlungsverfahren mittels elektrischer Entladung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymermaterial entweder Mineralfett und Öl oder Pflanzenfett und Öl ist.

4. Oberflächenbehandlungsverfahren mittels elektrischer Entladung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall des Hydrids, welches in der Entladungselektrode enthalten ist, ein Übergangsmetall ist.

5. Oberflächenbehandlungsverfahren mittels elektrischer Entladung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Materialpulver dadurch hergestellt werden, daß die Metallhydridpulver mit Pulvern aus zumindest einer der folgenden Substanzen gemischt werden: ein anderes Metall als das Metall des Hydrids, Karbid, Nitrid oder Borid.

6. Oberflächenbehandlungsverfahren mittels elektrischer Entladung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Materialpulver durch Mischung der Pulver des Metallhydrids mit Pulvern aus zumindest einer der folgenden Substanzen gemischt werden: Zirkonium, Vanadin, Niob und Tantal.

7. Oberflächenbehandlungsverfahren mittels elektrischer Entladung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Materialpulver da-

durch hergestellt werden, daß die Pulver des Metallhydrids mit Pulvern aus einem Metall derselben Art wie jener des Werkstücks gemischt werden.

8. Oberflächenbehandlungsverfahren mittels elektrischer Entladung nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch folgende weitere Schritte:

Anordnen einer sich nicht verbrauchenden Elektrode gegenüberliegend dem Werkstück, nachdem die Beschichtungsschicht auf der Oberfläche des Werkstück hergestellt wurde; und

Erzeugung einer elektrischen Entladung zwischen der sich nicht verbrauchenden Elektrode und dem Werkstück.

9. Oberflächenbehandlungsverfahren mittels elektrischer Entladung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die sich nicht verbrauchende Elektrode aus einer der folgenden Substanzen hergestellt ist: Graphit, Kupfer, Wolfram, Silber-Wolfram, Kupfer-Wolfram, oder Wolfram-Karbid.

10. Oberflächenbehandlungsverfahren mittels elektrischer Entladung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Werkstück aus einem Nicht-Eisenmetall besteht.

11. Oberflächenbehandlungsverfahren mittels elektrischer Entladung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Werkstück aus einer Superlegierung besteht.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

FIG.1

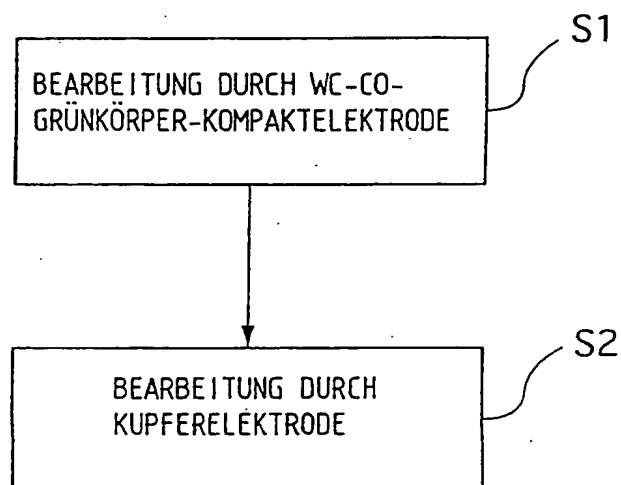


FIG.2a

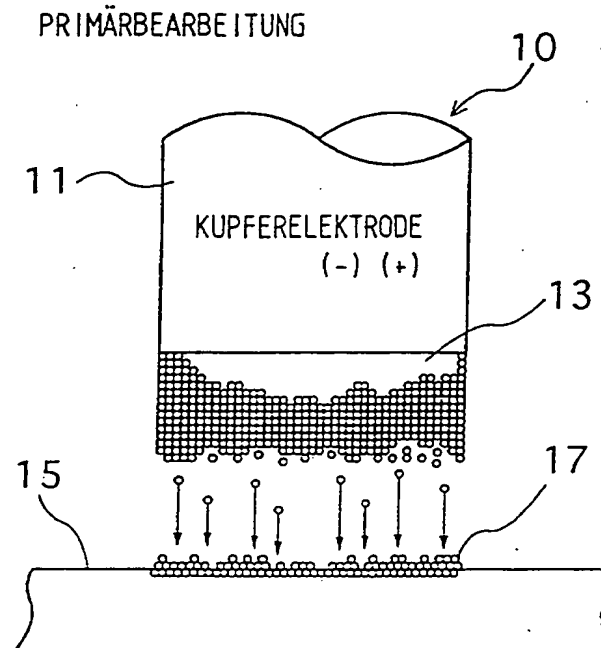


FIG.2b

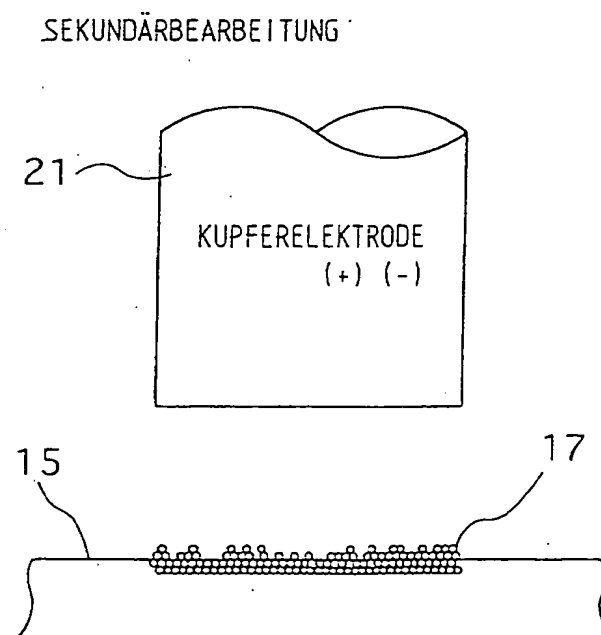


FIG.3a



100 μ m

ABLAGERUNG (PRIMÄRBEARBEITUNG)

Hv 1410

FIG.3b

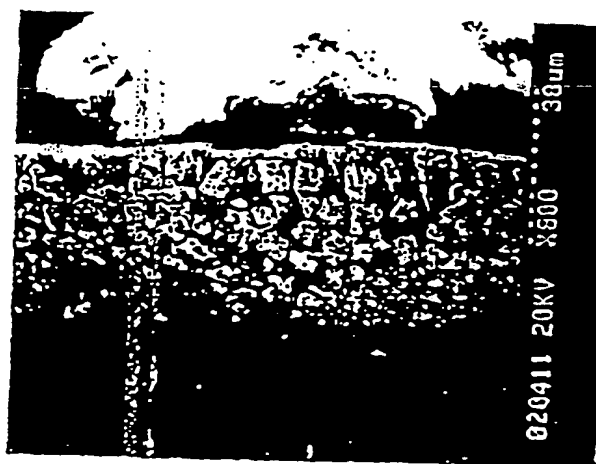


100 μ m

UMSCHMELZBEARBEITUNG (SEKUNDÄRBEARBEITUNG)

Hv 1750

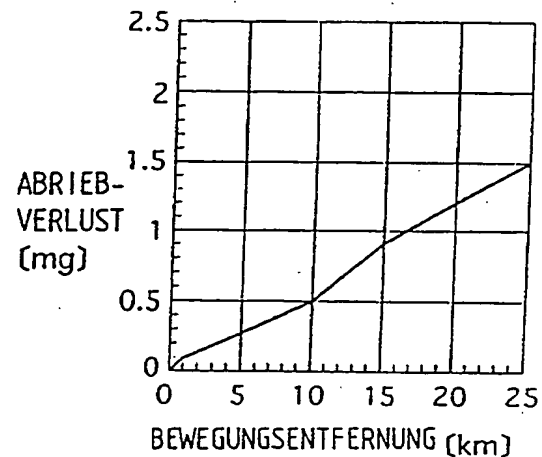
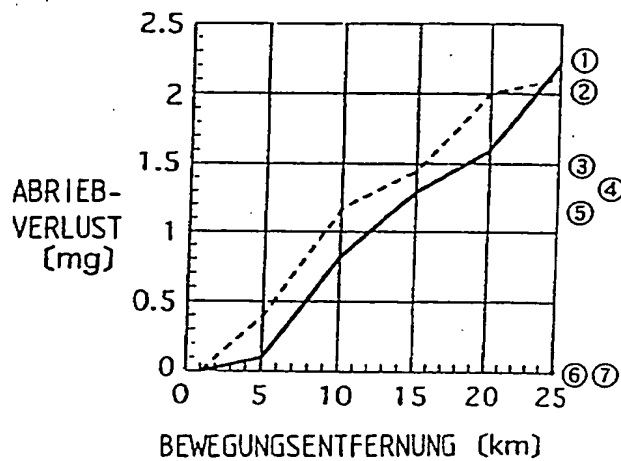
FIG.3c



43 μ m

VERGRÖßERTES FOTO DER UMSCHMELZBEARBEITUNG
(SEKUNDÄRBEARBEITUNG)

FIG.4

ERGEBNISSE DES REIBUNGSVERSCHLEISS-
VERSUCHSELEKTRISCHE ENTLADUNG
(SUPERHARTES MATERIAL
GTi30)IONEN-MISCHUNG (SUPERHARTES
MATERIAL GTi30)
SCHICHTDICKE TiN+Ti₂N: 2µm
HÄRTE: ca. HV 3500

- ①② EINMAL GESCHLIFFEN OHNE OBERFLÄCHENBEHANDLUNG
- ③④⑤ EINMAL ENTLADUNG MIT Ti-METALLELEKTRODE
- ⑥ EINMAL ENTLADUNG MIT TiH₂-GRÜNKÖRPERKOMPAKTELEKTRODE
- ⑦ EINMAL ENTLADUNG MIT GRÜNKÖRPERKOMPAKTELEKTRODE
AUS TiH₂ + TiB₂

ABRIEBVERSUCHSBEDINGUNGEN

ABRIEBVERSUCH (OHKOSHI-STIFT-SCHEIBEN-VERFAHREN)

STIFTFORM: 7,98 mm ϕ (0,5 cm²)
 ANDRUCKKRAFT: 0,5 kgf (1 kgf/cm²)
 REIBUNGSGESCHWINDIGKEIT: 1 m/s
 SCHEIBENMATERIAL: SK-3
 ATMOSPHERE: LUFT